

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11115335 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 04 . 99**

(51) Int. Cl.

B41N 1/14
B41C 1/10

(21) Application number: **09277328**

(22) Date of filing: **09 . 10 . 97**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **KATO EIICHI**
KASAI KIYOSUKE

(54) **ORIGINAL PLATE FOR LITHOGRAPHIC
PRINTING AND FORMING METHOD OF
LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE USING THE
SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a large number of printed matters, which have no scumming and a clear picture quality, by means of a dry aliphatic-desensitizing treatment.

SOLUTION: This original plate for lithographic printing has an image accepting layer, which includes at least anatase type titanium particles and a resin including a

siloxane bond consisting of Si atoms connect together through an oxygen atom, and the contact angle between the surface of which and the water is 30° or more and the contact angle between the surface of which after the irradiation of ultraviolet light and the water is 20° or less, or a water resistant support. After a colored image is formed by means of an ink jet recording system on the image accepting layer, the ultraviolet light is applied to the whole surface of this image accepting layer so as to convert a non-image part into the state having a hydrophilic surface, which accepts no printing ink, in order to obtain a lithographic printing plate.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-115335

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 N 1/14

B 4 1 N 1/14

B 4 1 C 1/10

B 4 1 C 1/10

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-277328

(22) 出願日 平成9年(1997)10月9日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 笠井 清資

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の作成方法

(57) 【要約】

【課題】 乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版とすることができる平版印刷原版と、該原版を用いた平版印刷版の作成方法を提供する。

【解決手段】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びS i が酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有し、該画像受理層の表面の水との接触角が30度以上で、かつ紫外線光照射部分の照射後の表面の水との接触角が20度以下であることを特徴とするインクジェット記録方式平版印刷用原版であり、該画像受理層上に、インクジェット記録方式を用いて着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線光を照射して、非画像部を印刷インクを受容しない親水性表面の状態に変換して平版印刷版とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びSiが酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有し、該画像受理層の表面の水との接触角が30度以上で、かつ紫外線光照射部分の照射後の表面の水との接触角が20度以下であることを特徴とするインクジェット記録方式平版印刷用原版。

【請求項2】 前記画像受理層表面の平滑性がベック平滑度で30（秒/10cc）以上であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方式平版印刷用原版。

【請求項3】 耐水性支持体が、少なくとも前記画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット記録方式平版印刷用原版。

【請求項4】 前記画像受理層が、アナターゼ型酸化チタン粒子及び下記一般式（I）で示されるシリル化合物の少なくとも1種を含有する分散液から、ゾル-ゲル法で形成されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録方式平版印刷用原版。

一般式（I） $(R^o)_nSi(Y)_3$

〔一般式（I）中、 R^o は炭化水素基またはヘテロ環基を表す。Yは水素原子、ハロゲン原子、 $-OR^1$ 、 $-OCOR^1$ 、 $-N(R^1)$ （ R^1 ）を表す（ R^1 、 R^1 は各々炭化水素基を表し、 R^1 、 R^1 は同じでも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を表す。） n は0、1、2または3を表す。〕

【請求項5】 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びSiが酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷用原版的画像受理層上に、インクジェット記録方式を用いて着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線光を照射して、非画像部を印刷インクを受容しない親水性表面の状態に変換して平版印刷版とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

【請求項6】 インクジェット記録方式を用いての画像形成が、油性インクをノズルから液滴状に射出して画像形成を行うものであることを特徴とする請求項5記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項7】 油性インクが、電気抵抗 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散され、かつ該樹脂粒子が着色されているか又は更に着色粒子が分散されていることを特徴とする請求項6記載の平版印刷版の作成方法。

【請求項8】 油性インク中に分散されている粒子が、正電荷又は負電荷に帯電されている粒子であり、かつ油性インクは静電界を利用してノズルから吐出されることを特徴とする請求項6又は7記載の平版印刷版の作成方

法。

【請求項9】 耐水性支持体が、少なくとも前記画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載の平版印刷版の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷原版及びそれを用いた平版印刷版の作成方法に関し、更に詳しくは、地汚れない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷用原版及びそれを用いた平版印刷版の作成に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、軽印刷分野を中心に使用されている平版印刷用原版には、（1）耐水性支持体上に、親水性の画像受理層を設けた直描型の原版、（2）耐水性支持体上に、酸化亜鉛を含む画像受理層（親油性）を設けた原版に直描製版した後、非画像部を、不感脂化処理液で不感脂化処理して印刷版とするもの、（3）耐水性支持体上に、光導電性酸化亜鉛を含む光導電層を設けた電子写真感材を原版とし、画像形成後に非画像部を、不感脂化処理液により不感脂化処理して印刷版とするもの、（4）耐水性支持体上に、ハロゲン化銀乳剤層を設けた銀塩写真型の原版等が挙げられる。

【0003】最近の事務機器の発達とOA化の発展に伴い、印刷分野において、上記（1）の直描型平版印刷用原版に電子写真式プリンター、感熱転写プリンター、インクジェットプリンター等の種々の方法で製版（即ち画像形成）を行い印刷版とするための特定の処理をすることなく直接に印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が望まれている。特に、インクジェット記録は、低騒音で高速印字が可能な記録方法であり、最近急速に普及しつつある記録方法である。

【0004】このようなインクジェット記録方式としては、静電誘引力を利用してインクを吐出させる、いわゆる電界制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆるドロップ・オン・デマンド方式（圧力パルス方式）、さらには高熱によって気泡を形成し、成長させることによって生じる圧力を利用してインクを吐出させる、いわゆるバブル（サーマル）ジェット方式等の各種インクジェット記録方式が提案されており、これらの方式により高精度な画像を得ることができる。

【0005】従来の直描型平版印刷用原版は、紙等の支持体の両面に裏面層及び中間層を介して画像受理層となる表面層が設けられていた。裏面層または中間層はPVAや澱粉等の水溶性樹脂及び合成樹脂エマルジョン等の水分散性樹脂と顔料で構成されている。画像受理層は、無機顔料、水溶性樹脂及び耐水化剤で構成される。従来、無機顔料としては、カオリン、クレー、タルク、炭

酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、アルミナなどが挙げられる。

【0006】水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシPVAのような変性PVA、澱粉及びその誘導体、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズのようなセルローズ誘導体、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニルクロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体等の水溶性樹脂が挙げられている。

【0007】又、耐水化剤としてはグリオキザール、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等のアミノプラストの初期縮合物、メチロール化ポリアミド樹脂のような変性ポリアミド樹脂、ポリアミド・ポリアミン・エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂、変性ポリアミドポリイミド樹脂等が挙げられている。その他、さらには、塩化アンモニウム、シランカップリング剤の架橋触媒等が併用できることも知られている。

【0008】これら従来の直描型平版印刷用原版上に、インクジェット記録方式で画像形成を行なう場合に用いるインクジェット用インクとしては、主溶媒として水を用いる水性インクと、主溶媒として有機溶剤を用いる油性インクとが一般に用いられている。しかしながら、水性インクでは、版材上の画像に滲みを生じたり、乾燥が遅いために描画速度が低下するという問題があった。このような問題を軽減するために、分散媒を非水溶媒とした油性インクを用いる方法が特開昭54-117203号に開示されている。

【0009】しかし、この方法においても、実際の製版画質には滲みが見られ、更に印刷してみると滲みが生じ、また印刷枚数もせいぜい数百枚程度が限度であり不十分であった。またこのようなインクは、高解像度の製版画像を可能とする微小インク滴を吐出させるノズルの目詰まりを生じやすいという問題があった。一般に、インクジェット記録方式では、インクはフィルターを通してからノズルより吐出されるので、ノズルの目詰まりやフィルターの目詰まりを起こしたり、あるいはインクの流動性等が経時的に変化する等、その他各種の要因によってインクの吐出異常を起こしやすい。

【0010】このインクの吐出異常は、水性インク組成物のみならず、油性インク組成物にも起こる。このようなインクの吐出異常を改良するための提案が種々なされており、例えば、油性インク組成物を用いた場合のインクの吐出異常を防止するために、電界制御方式のインクジェット記録方式については、特開昭49-50935号公報に記載されているように、インク組成物の粘度および比抵抗を制御する提案がなされ、また、特開昭53-29808号公報に記載されているように、インク組成物に使用する溶媒の比誘電率および比抵抗を制御する提案もなされている。

【0011】また、一般的なインクジェットプリンター用油性インクによるノズルの目詰まりを防止する試みとして、例えば、顔料粒子の分散安定性を向上させる方法(特開平4-25573号公報、同5-25413号公報、同5-65443号公報等)、インク組成物として、特定の化合物を含有させる方法(特開平3-79677号公報、同3-64377号公報、同4-202386号公報、同7-109431号公報等)等が提案されている。しかしながら、何れのものも平版印刷版の画像形成に用いた場合、印刷時の画像の強度不足で耐刷性を満足しうるものは得られていない。

【0012】又、酸化亜鉛を含有する画像受理層をもつ原版上に、インクジェット方式で画像形成後、不感脂化処理して非画像部を不感脂化して印刷とする方法は、得られる製版画質・印刷物の画質も良好で多数枚の印刷も可能である。しかしながら、印刷版作成において不感脂化処理液を用いること及び印刷時に湿し水として、不感脂化処理液と同様の不感脂化成分を含有した液が必須であること等の湿式処理の複雑さが挙げられる。又、上記のような成分を含有する湿し水を用いることから、使用する印刷インクによっては、印刷インク中の成分と相互作用し、印刷物への汚れを生じる場合もあり、多様な印刷インクを用いたカラー印刷が行なえないという問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、地汚れがなく、画像の欠落・歪み等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版の作成方法を提供することである。本発明の他の目的は、乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷用原版を提供することである。この発明の他の目的は、繰り返し使用してもインクジェット記録が安定に行われ、耐刷性に優れた平版印刷版を作成可能なインクジェット式製版平版印刷版の作成方法を提供することである。本発明の他の目的は、地汚れがなく画像滲みのない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする油性インク利用の静電吐出型インクジェット式製版平版印刷版の作成方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の(1)～(9)の構成により達成される。

(1) 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びSiが酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有し、該画像受理層の表面の水との接触角が30度以上で、かつ紫外線照射部分の照射後の表面の水との接触角が20度以下であることを特徴とするインクジェット記録方式平版印刷用原版。

(2) 前記画像受理層表面の平滑性がベック平滑度で30(秒/10cc)以上であることを特徴とする前記

(1) 記載のインクジェット記録方式平版印刷用原版。
(3) 耐水性支持体が、少なくとも前記画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする前記(1)又は(2)記載のインクジェット記録方式平版印刷用原版。

【0015】(4) 前記画像受理層が、アナターゼ型酸化チタン粒子及び下記一般式(1)で示されるシリル化合物の少なくとも1種を含有する分散液から、ゾルゲル法で形成されることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載のインクジェット記録方式平版印刷用

原版。
一般式(1) $(R^o)_nSi(Y)_3$
〔一般式(1)中、 R^o は炭化水素基またはヘテロ環基を表す。Yは水素原子、ハロゲン原子、 $-OR^1$ 、 $-OCOR^1$ 、 $-N(R^1)(R^2)$ を表す(R^1 、 R^2 は各々炭化水素基を表し、 R^1 、 R^2 は同じでも異なってもよく、水素原子または炭化水素基を表す。)。nは0、1、2または3を表す。〕

【0016】(5) 耐水性支持体上に、アナターゼ型酸化チタン粒子及びSiが酸素原子を介して繋がったシロキサン結合含有の樹脂を少なくとも含有する画像受理層を有する平版印刷用原版的画像受理層上に、インクジェット記録方式を用いて着色画像を形成した後、この画像受理層全面に紫外線光を照射して、非画像部を印刷インクを受容しない親水性表面の状態に変換して平版印刷版とすることを特徴とする平版印刷版の作成方法。

(6) インクジェット記録方式を用いての画像形成が、油性インクをノズルから液滴状に射出して画像形成を行うものであることを特徴とする前記(5)記載の平版印刷版の作成方法。

【0017】(7) 油性インクが、電気抵抗 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散され、かつ該樹脂粒子が着色されているか又は更に着色粒子が分散されていることを特徴とする前記(6)記載の平版印刷版の作成方法。

(8) 油性インク中に分散されている粒子が、正電荷又は負電荷に帯電されている粒子であり、かつ油性インクは静電界を利用してノズルから吐出されることを特徴とする前記(6)又は(7)記載の平版印刷版の作成方法。

(9) 耐水性支持体が、少なくとも前記画像受理層直下の部分の固有電気抵抗値が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする前記(5)～(8)のいずれかに記載の平版印刷版の作成方法。

【0018】

〔発明の実施の形態〕以下に本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は、平版印刷用原版的上に、インクジェット記録方式で着色画像を形成した後、紫外線光で全面露光し非画像部を親水性に変換して平版印刷

版とすることを特徴とし、用いる平版印刷用原版は、画像強度に優れ、親水化処理後の非画像部の印刷インク汚れを生じないもので、得られた印刷版は鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。

【0019】以下に本発明に供せられる平版印刷用原版について説明する。本発明の耐水性支持体上に設けられた画像受理層は、アナターゼ型酸化チタン及び結着樹脂を主成分として含有する。表面のベック平滑度は、30(秒/10cc)以上が好ましい。より好ましくは、60～2,000(秒/10cc)である。ここで、ベック平滑度とは、ベック平滑度試験機により測定することができる。ベック平滑度試験機とは、高度に平滑に仕上げられた中央に穴のある円形のガラス板上に、試験片を一定圧力(1kg/cm²)で押しつけ、減圧下で一定量(10cc)の空気が、ガラス面と試験片との間を通過するのに要する時間を測定するものである。

【0020】また、この画像受理層は、水との接触角が30度以上、好ましくは40度～120度であり、より好ましくは50度～100度である。この範囲に調整されることで、インクジェット記録方式等で形成されたインク画像が画像受理層に十分に密着され、印刷版として使用しても、印刷時に画像部の欠落を生じることがなくなる。

【0021】更には、紫外線光照射で非画像部分が上記の疎水性の表面状態が水との接触角で20度以下、好ましくは15度以下、更に好ましくは10度の親水性の表面状態に変化することを特徴とする。更には、非画像部を親水性とした印刷版を、長時間放置しても、その親水性の状態が充分に保持されることを特徴としている。

【0022】本発明に用いる酸化チタン粒子は、その結晶形がアナターゼ型であり紫外線光の照射で光励起し、粒子表面が水との接触角で20度以下に親水化されることを特徴とする。光照射で表面が親水性に変換させる現象の詳細は、例えば、渡辺俊也、セラミックス、31(No. 10)、837(1966)などに記載されている。アナターゼ型酸化チタン粒子の平均粒径は、5nm～500nmのものが好ましく、より好ましくは5～100nmである。この範囲において、紫外光照射による表面親水化が適切に行なわれる。アナターゼ型酸化チタン粒子は、その結晶中、少なくとも30重量%以上がアナターゼ型結晶構造であればよく、好ましくは50重量%以上である。

【0023】この粒子は、粉体としてあるいは、チタニアゾル分散液として、上市品として入手できる。例えば石原産業(株)、チタン工業(株)、境化学(株)、日本アエロジル(株)、日産化学工業(株)などが挙げられる。又、本発明に供されるアナターゼ型酸化チタン粒子は、他の金属元素又はその酸化物を含有してもよい。含有とは、粒子の表面及び/又は内部に被覆したり担持したり、あるいはドーブしたりすることを含める。

【0024】含有される金属元素としては、例えば、Si、Mg、V、Mn、Fe、Sn、Ni、Mo、Ru、Rh、Re、Os、Cr、Sb、In、Ir、Ta、Nb、Cs、Pd、Pt、Au等が挙げられる。具体的には、特開平7-228738号、同7-187677号、同8-81223号、同8-257399号、同8-283022号、同9-25123号、同9-71437号、同9-70532号などに記載されている。本発明に用いるアナターゼ型酸化チタン含有量は、90重量%以上であり、好ましくは95重量%以上である。

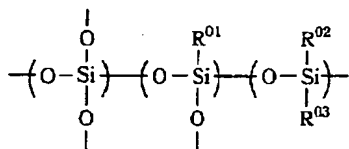
【0025】他の成分として、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子以外の無機顔料粒子を含有してもよい。例えば、シリカ、アルミナ、カオリン、クレー、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、アナターゼ型結晶以外の酸化チタン等が挙げられる。これら他の無機顔料は、本発明のアナターゼ型酸化チタン粒子に対して、40重量部を超えない範囲で用いる。好ましくは、30重量部以内である。

【0026】本発明の画像受理層に供される樹脂は、ケイ素原子が酸素原子を介してつながっているシロキサン結合を含有するポリシロキサン樹脂が主成分として用いられる。このポリシロキサン樹脂を利用によって、特にゾル-ゲル法を利用して成膜することにより、画像受理層としての膜の強度、およびTiO₂粒子の均一分散性に優れるという利点がある。このポリシロキサン樹脂としては、例えば、下記一般式(II)で示される様なシロキサン成分の結合を有するものが挙げられる。

【0027】

【化1】

一般式(II)



【0028】式(II)中、R⁰¹~R⁰³は、式(1)中の記号のR⁰から選ばれた有機残基を表わす。更に、好ましくは本発明の画像受理層は、アナターゼ型酸化チタン粒子及び一般式(1)で示されるシリル化合物の少なくとも1種を含有する分散液から、ゾル-ゲル法で形成する。

一般式(1)

(R⁰)_nSi(Y)_{4-n}

【一般式(1)中、R⁰は炭化水素基又はヘテロ環基を表わす。Yは水素原子、ハロゲン原子、-OR¹、-OCOR¹、又は、-N(R¹)(R¹)を表す(R¹、R¹は、各々炭化水素基を表し、R¹、R¹は同じでも異なってもよく、水素原子又は炭化水素基を表す)。nは0、1、2又は3を表わす。】

【0029】好ましくは、一般式(1)中のR⁰は、炭素数1~12の置換されてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子(塩素原子、フッ素原子、臭素原子)、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、-OR¹基(R¹は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2シアノエチル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、2-ブromoエチル基、2-(2-メトキシエチル)オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基、等を示す)、-OCOR¹基(R¹は、前記R¹と同一の内容を表わす)、-COOR¹基、-COR¹基、-N(R¹)(R¹)(R¹)基(R¹は、水素原子又は前記R¹と同一の内容を表わし、各々同じでも異なってもよい)、-NHCONHR¹基、-NHCOOR¹基、-Si(R¹)₃基、-CONHR¹基、-NHCOOR¹基、等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい)、炭素数2~12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基(例えば、ビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ

る)、炭素数7~14の置換されてもよいアラールキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数5~10の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等、これらの基に置換される基としては、前記アルキル基の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)、炭素数6~12の置換されてもよいアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基で、置換基としては前記アルキル基に置換される基と同一の内容のものが挙げられ、又、複数置換されてもよい)、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基(例えば該ヘテロ環としては、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ビリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テ

トラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基中の置換基と同一の内容のものが挙げられ、又複数置換されてもよい)を表わす。

【0030】好ましくはYは、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表わす)、 $-OR^1$ 基、 $-OCOR^1$ 基又は $-N(R^1)(R^1)$ 基を表わす。 $-OR^1$ 基において、 R^1 は炭素数1~10の置換されてもよい脂肪族基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ベンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ブ

ロベニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-(メトキシエチルオキシ)エチル基、2-

(N,N-ジエチルアミノ)エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキサプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、ブ

ロモベンジル基等が挙げられる)を表わす。
【0031】 $-OCOR^2$ 基において、 R^2 は、 R^1 と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(芳香族基としては、前記R中のアリー

10

20

30

40

50

リメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリト-ブトキシシラン、n-オクタデシルトリクロロシラン、n-オクタデシルトリプロムシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリト-ブトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリプロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリト-ブトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラプロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジプロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジプロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジプロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリプロムヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、イソプロポキシヒドロシラン、トリト-ブトキシヒドロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリプロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリト-ブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロロシラン、トリフルオロプロピルトリプロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリト-ブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリト-ブトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリト-ブトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリト-ブトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピ

ルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリオソプロボキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、等が挙げられる。

【0033】本発明の画像受理層形成に用いる一般式(Ⅰ)で示されるシラン化合物とともに、Ti、Zn、Sn、Zr、Al等のゾルーゲル法で成膜可能な金属化合物を併用することができる。用いられる金属化合物として、例えば、Ti(ORⁿ)₄、(Rⁿはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等)、TiCl₄、Zn(ORⁿ)₂、Zn(CH₃COCHCOCH₃)₂、Sn(ORⁿ)₄、Sn(CH₃COCHCOCH₃)₂、Sn(OCORⁿ)₄、SnCl₄、Zr(ORⁿ)₄、Zr(CH₃COCHCOCH₃)₂、Al(ORⁿ)₃、等が挙げられる。

【0034】併用される金属化合物は、シラン化合物に対して20モル%以内、好ましくは10モル%以内である。この範囲においてゾルーゲル法によって作成される膜の均一性、強度等が十分に保持される。本発明の画像受理層において、アナターゼ型酸化チタン粒子とシロキサン結合含有の樹脂の存在割合は、45~90/55~10重量比が好ましい。より好ましくは60~80/40~20重量比である。この範囲において、画像受理層の膜の強度、紫外線照射後の表面の親水性等が良好に保持され、地汚れない鮮明な画像の印刷物が多数枚印刷可能となる。

【0035】本発明の画像受理層は、好ましくはゾルーゲル法によって作成されるが、これは従来公知のゾルーゲル法を用いて行なうことができる。具体的には、作花済夫「ゾルーゲル法の科学」(株)アグネ承風社(刊)(1988年)、平島碩「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター(刊)(1992年)等の成書等に詳細に記述の方法に従って作成できる。

【0036】画像受理層用の塗布液は、水溶媒で、更には塗液調整時の沈殿抑制による均一液化のために水溶性溶媒を併用する。水溶性溶媒としては、アルコール類(メタノール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等)、エーテル類(テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロピラン、等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等)、エステル類(酢酸メチル、エチレングリコールモノメチルモノアセテート等)、アミド類(ホルムアミド、N-

メチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等)等が挙げられ、1種あるいは2種以上を併用してもよい。

【0037】更に、一般式(Ⅰ)で示されるシラン化合物更には併用する前記の金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸あるいは塩基性化合物をそのままか、あるいは水またはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの(以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒という)を用いる。そのときの濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。但し、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N(水溶液での濃度換算)以下が望ましい。

【0038】酸性触媒あるいは塩基性触媒の種類は特に限定されないが、濃度の濃い触媒を用いる必要がある場合には、焼結後に触媒結晶粒中にほとんど残留しないような元素から構成される触媒がよい。具体的には、酸性触媒としては、塩酸などのハロゲン化水素、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、構造式RCOOHのRを他元素または置換基によって置換した置換カルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸など、塩基性触媒としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などがあげられる。この様にして調整された塗布液を、耐水性支持体上に、従来公知の塗布方法のいずれかを用いて、塗布・乾燥し、成膜する。形成される画像受理層の膜厚は0.2~10μmが好ましく、より好ましくは0.5~8μmである。この範囲で均一な厚みの膜が作成され、且つ膜の強度が充分となる。

【0039】耐水性支持体としては、アルミニウム板、亜鉛板、銅-アルミニウム板、銅-ステンレス板、クロム-銅板等のバイメタル板、クロム-銅-アルミニウム板、クロム-鉛-鉄板、クロム-銅-ステンレス板等のトライメタル板で、その厚さが0.1~3mm、特に0.1~1mmのものが挙げられる。また、厚みが80μm~200μmの耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等が挙げられる。本発明に供せられる支持体は、画像受理層に隣接する側の表面の平滑性が、ベック平滑度で300(秒/10cc)以上、好ましくは900~3000(秒/10cc)に調整されていることが好ましく、より好ましくは1000~3000(秒/10cc)であることが好ましい。

【0040】支持体の画像受理層に隣接する側の表面の平滑性をベック平滑度で300(秒/10cc)以上に規制することによって、画像再現性及び耐刷性をさらに向上させることができる。このような向上効果は、画像受理

層表面の平滑性が同じであっても得られるものであり、支持体表面の平滑性が増すことで画像部と画像受理層との密着性が向上したためと考えられる。

【0041】このように規制された耐水性支持体の高平滑な表面とは、画像受理層が直接塗布される面のことをいい、例えば、支持体上にアンダー層、オーバーコート層を設ける場合には、そのアンダー層、オーバーコート層の表面のことをいう。これにより支持体の表面の凹凸を受けることなく上記のように表面状態が調整された画像受理層が充分に保持され、より一層の画質向上が可能となる。上記平滑度の範囲に設定する方法としては、種々従来公知の方法を用いることができる。具体的には、基体表面を樹脂により、溶融接着する方法、高平滑の熱ローラーによるカレンダー強化法等の方法により、支持体の表面のベック平滑度を調整する方法等を挙げることができる。

【0042】更に本発明は、耐水性支持体上に設けられた画像受理層に、静電界を利用して、油性インクを吐出する静電吐出型インクジェット法で画像を形成するために用いられる平版印刷用原版としても好ましく用いることができ、得られた平版印刷版は、鮮明な画像を多数枚印刷することが可能である。上記耐水性支持体は、導電性を有するものであることが好ましく、少なくともその画像受理層の直下の部分が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の固有電気抵抗値を有するものであることが好ましく、該耐水性支持体全体が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましい。上記の固有電気抵抗値は、さら好ましくは、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、その値は、限りなく零であってもよい。

【0043】支持体の画像受理層の直下の部分に上記のような導電性を持たせるには、紙、フィルム等の基体上に、カーボンブラック等の導電性フィラーと結着剤からなる層を塗布したり、金属箔を貼り付けたり、金属を蒸着したりする方法があげられる。一方、支持体全体が導電性を有するものとしては、塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性紙、カーボンブラック等の導電性フィラーを混入させたプラスチックフィルム、アルミニウムなどの金属板等があげられる。

【0044】導電性が上記の範囲であれば、帯電したインク滴が画像受理層上に付着した際に該インク滴の電荷が速やかに接地面を通して消失するために、乱れを生じない鮮明な画像が形成される。なお、固有電気抵抗値（体積固有電気抵抗値または比電気抵抗値とも呼ばれる）の測定はJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で行った。

【0045】さらに、本発明に供せられる導電性を有する耐水性支持体について説明する。はじめに、支持体全体が導電性を有するものについて説明する。例えば基体に塩化ナトリウムなどを含浸させた導電性原紙を用い、その画面に耐水性を有する導電性層を設けることにより

得られる。本発明において、基体として用いられる原紙としては、例えば木材パルプ紙、合成パルプ紙、木材パルプ紙と合成パルプ紙の混抄紙をそのまま用いることができる。また、原紙の厚さとしては $80 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0046】次に導電層の形成について説明する。導電性層の形成は、導電性フィラーと結着剤を含む層を上記導電性紙の両面に塗布することにより達成される。塗布される導電性層の厚さは、 $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。導電性フィラーとしては、粒子状のカーボンブラック、グラファイト、例えば銀、銅、ニッケルなどの金属粉、酸化スズ粉末、フレーク状のアルミまたはニッケル、繊維状の炭素、真鍮、アルミ、銅、ステンレスなどがあげられる。

【0047】一方、結着剤として使用される樹脂としては、各種の樹脂が適宜選択して用いられる。具体的には、疎水性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂等が挙げられ、親水性樹脂としては例えばポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系誘導体、でんぷんおよびその誘導体、ポリアクリルアミド系樹脂、スチレン無水マレイン酸系共重合体等が挙げられる。

【0048】導電性層を形成する他の方法として、導電性の薄膜をラミネートすることがあげられる。導電性薄膜としては、例えば金属箔、導電性プラスチックフィルムなどを用いることができる。さらに具体的には、金属箔ラミネート材としてアルミ箔、導電性プラスチックフィルムのラミネート材としては、カーボンブラックを混入したポリエチレン樹脂などがあげられる。アルミ箔としては、硬質および軟質のどちらでも良く、厚みは $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0049】カーボンブラックを混入したポリエチレン樹脂のラミネートは押し出しラミネート法が好ましい。押し出しラミネート法とは、ポリオレフィンを熱溶解し、これをフィルムにしてから直ちに原紙に圧着後、冷却してラミネートする方法であり、種々の装置が知られている。ラミネート層の厚みは、 $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。支持体全体が導電性を有するものとして、基体として導電性を有するプラスチックフィルムや金属板を用いる場合は、耐水性が満たされていればそのまま使用できる。

【0050】導電性を有するプラスチックフィルムとしては、例えば炭素繊維やカーボンブラック等の導電性フィラーを混入させたポリプロピレン、ポリエステルフィルムなどが、また金属板としては、アルミニウムなどが使用できる。基体の厚みは $80 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。80 μm 未満では印刷版としての強度が不足し、200 μm を超えると描画装置内での搬送性などのハンド

リング性が低下する。

【0051】次に、導電性を有する層を設ける構成について説明する。耐水性基体として、厚みが $80\mu\sim 200\mu$ の耐水性処理を施した紙、プラスチックフィルムあるいは金属箔をラミネートした紙またはプラスチックフィルム等を用いることができる。該基体上に導電性層を形成する方法としては、上記の支持体全体が導電性を有する場合で述べた方法が使用できる。すなわち該基体の一つの面に導電性フィラーと結着剤を含む層を厚さ $5\mu\sim 20\mu\text{m}$ で塗布する。または金属箔、あるいは導電性を有するプラスチックフィルムをラミネートすることにより得られる。

【0052】上記以外の方法としては、例えばプラスチックフィルムにアルミ、スズ、パラジウム、金などの金属蒸着膜を設けても良い。以上のようにして固有電気抵抗値が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の導電性を有する耐水性支持体を得ることができる。また、本発明では上記のように画像受理層とは反対の支持体面にカール防止を目的としてバックコート層（裏面層）を設けることができるが、バックコート層は、その平滑度が $150\sim 700$ （秒/10cc）の範囲であることが好ましい。

【0053】これにより、印刷版をオフセット印刷機に給版する場合に、ズレやスベリを生じることなく印刷版が正確に印刷機にセットされる。以上の様な平版印刷用原版上に、インクジェット記録方式で画像形成を行ない、製版版とする。インクジェット記録方法としては、従来公知の記録方式のいずれでもよいが、インク画像の乾燥・定着性、インクのつまり難さ等から油性インクが好ましく且つ画像滲みを生じ難い静電吐出型インクジェット方式が好ましい方式として挙げられる。

【0054】次に、油性インクを用いた静電吐出型インクジェット式製版の方法について説明する。本発明に用いられる油性インクは、好ましくは電気抵抗 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒を分散媒とし、少なくとも常温（ $15^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ ）で固体かつ疎水性の樹脂粒子が分散されたものである。このような分散媒を用いることによって、油性インクの電気抵抗が適正に制御されて電界によるインクの吐出が適正となり画質が向上する。また、上記のような樹脂を用いることによって画像受理層との親和性が増し、良好な画質が得られるとともに耐刷性が向上する。

【0055】本発明に用いる電気抵抗 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒として好ましくは直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、または芳香族炭化水素、およびこれらの炭化水素のハロゲン置換体がある。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシレン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、ア

イソパー-L（アイソパー；エクソン社の商品名）、シェルゾール70、シェルゾール71（シェルゾール；シェルオイル社の商品名）、アムスコOMS、アムスコ460溶剤（アムスコ；スピリッツ社の商品名）等を単独あるいは混合して用いる。なお、このような非水溶媒の電気抵抗の上限値は $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であり、誘電率の下限値は1.8程度である。

【0056】用いる非水溶媒の電気抵抗を上記範囲とするのは、電気抵抗が低くなると、インクの電気抵抗が適正にならず、電界によるインクの吐出が悪くなるからであり、誘電率を上記範囲とするのは、誘電率が高くなるとインク中で電界が緩和されやすくなり、これによりインクの吐出が悪くなりやすくなるからである。

【0057】上記の非水溶媒中に、分散される樹脂粒子としては、 35°C 以下の温度で固体で非水溶媒との親和性のよい疎水性の樹脂の粒子であればよいが、更にそのガラス転移点が $-5^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ もしくは軟化点 $33^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ の樹脂（P）が好ましく、より好ましくはガラス転移点 $10^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ もしくは軟化点 $38^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくはガラス転移点 $15^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 、もしくは軟化点 $38^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0058】このようなガラス転移点もしくは軟化点の樹脂を用いることによって、印刷原版の画像受理層表面と樹脂粒子との親和性が増し、また印刷原版上での樹脂粒子同士の結合が強くなるので、画像部と画像受理層との密着性が向上し、耐刷性が向上する。これに対し、ガラス転移点もしくは軟化点が低くなって高くなくても画像受理層表面と樹脂粒子の親和性が低下したり、樹脂粒子同士の結合が弱くなってしまふ。樹脂

（P）の重量平均分子量 M_w は、 $1\times 10^3\sim 1\times 10^5$ であり、好ましくは $5\times 10^3\sim 8\times 10^4$ 、より好ましくは $1\times 10^4\sim 5\times 10^4$ である。

【0059】このような樹脂（P）として具体的には、オレフィン重合体および共重合体（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等）、塩化ビニル共重合体（例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）、塩化ビニリデン共重合体、アルカン酸ビニル重合体および共重合体、アルカン酸アリル重合体および共重合体、スチレンおよびその誘導体の重合体ならびに共重合体（例えばブタジエン-スチレン共重合体、イソブレン-スチレン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等）、アクリロニトリル共重合体、メタクリロニトリル共重合体、アルキルビニルエーテル共重合体、アクリル酸エステル重合体および共重合体、メタクリル酸エステル重合体および共重合体、イタコン酸ジエステル重合体および共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタク

リルアミド共重合体、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基およびカルボキシル基変性ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ロジン系樹脂、水素添加ロジン樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂、マレイン酸樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合体、窒素原子を含有しない複素環を含有する共重合体（複素環として例えば、フラン環、テトラヒドロフラン環、チオフェン環、ジオキサン環、ジオキソフラン環、ラク톤環、ベンゾフラン環、ベンソチオフェン環、1, 3-ジオキセタン環等）、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0060】本発明の油性インクにおける分散された樹脂粒子の含有量は、インク全体の0.5~20wt%とすることが好ましい。含有量が少なくなるとインクと印刷原版の画像受理層との親和性が得られ難くなって良好な画像が得られなくなったり、耐刷性が低下したりするなどの問題が生じやすくなり、一方、含有量が多くなると均一な分散液が得られ難くなったり、吐出ヘッドでのインクの目詰まりが生じやすく、安定なインク吐出が得られ難いなどの問題がある。

【0061】本発明に供される油性インク中には、前記の分散樹脂粒子とともに、製版後の非画像部の光照射による親水性化時に光不透明化とするために着色成分として色材を含有させることが好ましい。色材としては、従来から油性インク組成物あるいは静電写真用液体現像剤に用いられている顔料および染料であればどれでも使用可能である。

【0062】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、ブルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0063】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノインミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノロン染料、ナフトキノロン染料、フタロシアニン染料、金属フタロシアニン染料、等の油性染料

10

20

30

40

50

料が好ましい。これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ使用することも可能であるが、インク全体に対して0.01~5重量%の範囲で含有されることが望ましい。

【0064】これらの色材は、分散樹脂粒子とは別に色材自身を分散粒子として非水溶媒中に分散させてもよいし、分散樹脂粒子中に含有させてもよい。含有させる場合、顔料などは分散樹脂粒子の樹脂材料で被覆して樹脂被覆粒子とする方法などが一般的であり、染料などは分散樹脂粒子の表面部を着色して着色粒子とする方法などが一般的である。本発明の非水溶媒中に、分散された樹脂粒子、更には着色粒子等を含めて、これらの粒子の平均粒径は0.10 μ m~1 μ mが好ましい。より好ましくは0.15 μ m~0.8 μ mである。この粒径はCAPA-500（堀場製作所（株）製商品名）により求めたものである。

【0065】本発明に用いられる非水系分散樹脂粒子は、従来公知の機械的粉碎方法または重合造粒方法によって製造することができる。機械的粉碎方法としては必要に応じて、樹脂粒子とする材料を混合し、溶融、混練を経て従来公知の粉碎機で直接粉碎して、微粒子とし、分散ポリマーを併用して、更に湿式分散機（例えばボールミル、ペイントシェーカー、ケディミル、ダイノミル等）で分散する方法、樹脂粒子成分となる材料と、分散補助ポリマー（または被覆ポリマー）を予め混練して混練物とした後粉碎し、次に分散ポリマーを共存させて分散する方法等が挙げられる。具体的には、塗料または静電写真用液体現像剤の製造方法を利用することができ、これらについては、例えば、植木憲二監訳「塗料の流動と顔料分散」共立出版（1971年）、「ソロモン、塗料の科学」、「Paint and Surface Coating and Theory and Practice」、原崎勇次「コーティング工学」朝倉書店（1971年）、原崎勇次「コーティングの基礎科学」棋書店（1977年）等の成書に記載されている。

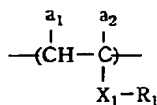
【0066】また、重合造粒法としては、従来公知の非水系分散重合方法が挙げられ、具体的には、室井宗一監修「超微粒子ポリマーの最新技術」第2章、CMC出版（1991年）、中村孝一編「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」第3章、（日本科学情報（株）1985年刊）、K.B.J.Barrett「Dispersion Polymerization in Organic Media」John Wiley（1976年）等の成書に記載されている。

【0067】通常、分散粒子を非水溶媒中で分散安定化するために、分散ポリマー（PS）を併用する。分散ポリマー（PS）は非水溶媒に可溶性の繰り返し単位を主成分として含有し、かつ平均分子量が、重量平均分子量Mwで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲である。本発明に供される分散ポリマー（PS）の好ましい可溶性の繰り返し単位として、下記一般式(III)で示される重合成分が挙げ

られる。

【0068】

【化2】



【0069】一般式(III)において、 X_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{O}-$ を表す。 R_1 は、炭素数10～32のアルキル基またはアルケニル基を表し、好ましくは炭素数10～22のアルキル基またはアルケニル基を表し、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、無置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等が挙げられる。

【0070】 a^1 および a^2 は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子等）、シアノ基、炭素数1～3のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、 $-\text{COO}-\text{Z}^1$ または $-\text{CH}_2\text{COO}-\text{Z}^1$ [Z^1 は、置換されていてもよい炭素数22以下の炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基等）を表す]を表す。

【0071】 Z^1 は、具体的には、炭素数1～22の置換されてもよいアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基等）、炭素数4～18の置換されもよいアルケニル基（例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ベンチニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等）、炭素数7～12の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、ブロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等）、炭素数5～8の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等）、および炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（例えば、フェニル基、ナフチル基、ト

リル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、メトキシフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、プロピオアミドフェニル基等が挙げられる。

【0072】分散ポリマー（PS）において一般式(II)で示される繰り返し単位とともに、他の繰り返し単位を共重成分として含有してもよい。他の共重成分としては、一般式(III)の繰り返し単位に相当する単量体と共重可能な単量体よりなるものであればいずれの化合物でもよい。分散ポリマー（PS）における一般式(III)で示される重合体成分の存在割合は、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは60重量%以上である。

【0073】これらの分散ポリマー（PS）の具体例としては、特願平9-16967号、同9-19696号、同9-21014号、同9-21011号、同9-21017号、特公平6-40229号等の明細書中に記載のもの等が挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。分散ポリマー（PS）は、前記の樹脂（P）粒子を乳化物（ラテックス）等として製造するときには重合に際し予め添加しておくことが好ましい。分散ポリマー（PS）を用いるときの添加量はインク全体に対し0.05～4wt%程度とする。

【0074】本発明の油性インク中の分散樹脂粒子および着色粒子（あるいは色材粒子）は、好ましくは正荷電または負荷電の検電性粒子である。これら粒子に検電性を付与するには、湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成可能である。具体的には、前記の「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139～148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497～505頁（コロナ社、1988年刊）、原崎勇次「電子写真」16（No. 2）、44頁（1977年）等に記載の検電材料および他の添加剤を用いることで行なわれる。

【0075】具体的には、例えば、英国特許第893429号、同第934038号、米国特許第1122397号、同第3900412号、同第4606989号、特開昭60-179751号、同60-185963号、特開平2-13965号等に記載されている。

【0076】上述のような荷電調節剤は、担体液体である分散媒1000重量部に対して0.001～1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えてもよく、それら添加物の総量は、油性インクの電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、分散粒子を除去した状態のインクの電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ より低くなると良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物の添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

【0077】次に、前記した平板印刷原版（以下「マス

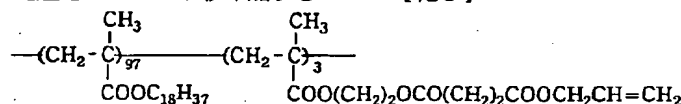
ター」とも称する)上に画像を形成する方法を説明する。このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

【0078】図1のように、まず、マスター2を形成すべき画像(図形や文章)のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、バス4のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。こうしてマスター2に画像を形成し終え、製版マスター(製版印刷原版)を得る。

【0079】図1の装置系におけるようなインクジェット記録装置の構成例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図2、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には油性インク11が満たされた状態になっている。

【0080】ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加される。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10cに設けられたマスター2上に画像が形成される。

【0081】吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成、例えば印字を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が20μm幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を1.5mmとして、この電極間に3KVの電圧を0.1ミリ秒印加する*



Mw 4 × 10⁴ (重量組成比)

【0087】上記白色分散物の一部を、遠心分離機(回転数1×10⁴r.p.m.、回転時間60分)にかけて、沈降

*ことで40μmのドットの印字をマスター2上に形成することができる。

【0082】以上のようにして得られた製版原版を、紫外線光にて、全面光照射し、非画像部のみを選択的に親水性の表面状態に変換する。画像部は、着色インク画像であり、紫外線光不透過性のため、親油性が保持される。用いる紫外線光の光源としては、300~450nmの波長を有しているランプであればいずれでもよい。好ましくは350~420nmの波長が有効に利用されるものが挙げられる。

【0083】例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が挙げられる。光照射は、照射部分の表面の水との接触角が5度以下好ましくは0度に変化する条件であれば、任意に選ばれる。例えば30秒間~5分間の照射時間が好ましい。以上により、オフセット印刷により、地汚れない鮮明な印刷画像を有する印刷物を可能とする印刷版が作成できる。なお、本発明の平版印刷原版における画像形成方法としては、インクジェット記録方式に限定されず、電子写真記録方式、感熱記録方式等公知の方法を適用することができる。

【0084】

【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。まず、インク用樹脂粒子(PL)の製造例について示す。

【0085】樹脂粒子(PL-1)の製造1：樹脂粒子：PL-1

下記構造の分散安定用樹脂(PS-1)7g、酢酸ビニル100gおよびアイソパーH321gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度75℃に加熱した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソバレロニトリル)(略称A. I. V. N)1.5gを加え3時間反応した。更に、この開始剤1.0gを加え、3時間反応した後、温度を100℃に上げ2時間攪拌し未反応の酢酸ビニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率93%で平均粒径0.42μmの単分散性良好なラテックスであった。粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製)で測定した。

分散安定用樹脂(PS-1)

【0086】

【化3】

した樹脂粒子分を、捕集・乾燥した。樹脂粒子分の重量平均分子量(Mw：ポリスチレン換算GPC値)は2×

10⁵、ガラス転移点 (T_g) は38℃であった。

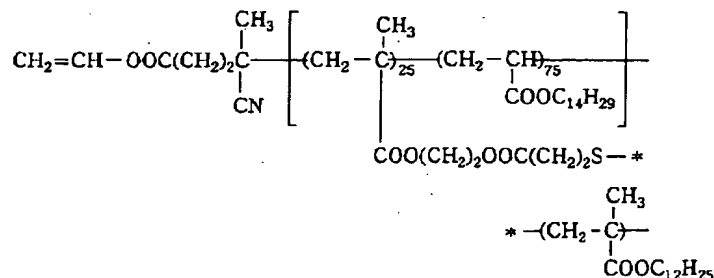
【0088】樹脂粒子 (PL-2) の製造；樹脂粒子：PL-2

〔分散安定用樹脂 (PS-2) の製造〕オクタデシルメタクリレート100g、ジビニルベンゼン0.6gおよびトルエン200gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度85℃に加熱した。2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) (略称A. I. B. N.) を4.0g加えて4時間反応した。更にA. I. B. N. を1.0g加えて2時間反応し、更にA. I. B. N. を0.5g加えて2時間反応した。冷却後、メタノール1.5リットル中にこの混合溶液を再沈し、粉末を濾集後、乾燥して、白色粉末88gを得た。得られた重合体の重量平均分子量 (M_wと略称する) は3.8×10⁴であった。

【0089】〔樹脂粒子の製造〕上記分散安定用樹脂PS-2を12gとアイソパーHを177gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度70℃に加熱した。メチルメタクリレート30g、メチルアクリレート70g、アイソパーG200gおよびA. I. V. N. を1.0gの混合液を2時間で滴下し、そのまま2時間攪拌した。更に、A. I. V. N. を0.5g加えて温度を85℃に加熱し、3時間攪拌した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率100%で平均粒径0.38μmのラテックスであった。粒径はCAPA-500 (堀場製作所 (株) 製) で測定した。樹脂粒子のM_wは3×10⁵、T_gは28℃であった。

【0090】樹脂粒子 (PL-3) の製造；樹脂粒子：PL-3

〔分散安定用樹脂 (PS-3) の製造〕オクタデシルメタクリレート60g、トリデシルアクリレート40g、チオグリコール酸3g、ジビニルベンゼン5.0gおよびトルエン200gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度85℃に加熱した。1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル) (略称A. C. H. N.) を0.8g加えて4時間反応した。さらにA. C. H. N. を0.4g加えて2時間反応し、さらにまたA. C. H. N. を0.2g加えて2時間反応した。冷却後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15gを加えて温度を25℃に設定した。この溶液に、攪拌下に、*



M_w 4×10⁴ (重量比)

* ジシクロヘキシルカルボジイミド (略称D. C. C.) 16g、4-(N, N-ジエチルアミノ)ピリジン0.2gおよび塩化メチレン40gの混合溶液を1時間で滴下した。さらにこのまま3時間反応し、反応を完結させた。次に、この反応混合物に80%ギ酸を10g加えて1時間攪拌した後、不溶物を濾別し、濾液をメタノール2.5リットル中に再沈した。沈澱物を濾集後、再びトルエン200gに溶解し、不溶分を濾別した後、濾液をメタノール1リットル中に再沈した。沈澱物を濾集し、乾燥した。得られた重合体の収量は70gでM_wは4.5×10⁴であった。

【0091】〔樹脂粒子の製造〕上記分散安定用樹脂PS-3を8gとアイソパーHを136gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度60℃に加熱した。メチルメタクリレート50g、エチルアクリレート50g、アイソパーGを200gおよびA. I. V. N. を1.0gの混合溶液を2時間で滴下し、そのまま2時間攪拌した。更に、A. I. V. N. を0.5g加えて室温を80℃に加熱して3時間攪拌した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率100%で平均粒径0.40μmのラテックスであった。樹脂粒子のM_wは3×10⁵、T_gは30℃であった。

【0092】樹脂粒子 (PL-4) の製造4；樹脂粒子：PL-4

下記構造の分散安定用樹脂 (PS-4) 8g、酢酸ビニル95g、クロトン酸5gおよびアイソパーH324gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度70℃に加熱した。重合開始剤として、A. I. V. N. 1.5gを加え、3時間反応した。次に、開始剤A. I. B. N. 0.8gを加え、温度を80℃に上げて、3時間反応し、更に、A. I. B. N. 0.5gを加えて3時間反応した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率98%で平均粒径0.47μmの単分散性良好なラテックスであった。樹脂粒子のM_wは8×10⁴、T_gは40℃であった。

分散安定用樹脂 (PS-4)

【0093】

【化4】

【0094】実施例1

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラス
ビーズとともに、ペイントシェーカー（東洋精機（株）＊

＊製）に入れ、60分間分散した後、ガラスビーズを濾別
し、分散物を得た。

<画像受理層塗布物>

光触媒酸化チタンゾル：30%水分散体、	167 g
STS-01（石原産業（株）製）	
コロイダルシリカ：スノーテックC（20%分散液）	50 g
（日産化学工業（株）製）	
メチルトリメトキシシラン	50 g
エタノール	285 g

【0095】軽印刷用電子写真式平版印刷用原版として用
いられているELP-ID型マスター（富士写真フイルム
（株）製商品名）の支持体（アンダー片側のベック平滑
度：1000（秒/10cc））を用い、この上に上記組
成物をワイヤーバーを用いて、乾燥後の塗布量が1g/
m²となる様に塗布し、指触乾燥した後、更に、120
℃で30分間加熱して、画像受理層を形成し平版印刷用
原版とした。平版印刷用原版をベック平滑度試験機（熊
谷理工（株）製）を用い、空気容量10ccの条件にてそ
の平滑度（秒/10cc）を測定した所、800（秒/1
0cc）であった。又、平版印刷用原版の表面に、蒸留水
2μlを乗せ、30秒後の表面接触角（度）を、表面接
触計（CA-D、協和界面科学（株）製商品名）を用い
て測定したところ、55度であった。

【0096】以上のように作成した平版印刷用原版のサ
ンプルを用いて、パソコン出力を描画できるグラフィッ
ク社製サーボ・プロッターDA8400を改造し、ペン・
プロッター部に図2に示したインク吐出ヘッドを装着
し、1.5mmの間隔をおいた対向電極上に設置された平
版印刷用原版に下記内容の油性インク（IK-1）を用
いて印字を行ない製版した。製版に際しては、印刷用原
版サンプルの画像受理層直下に設けられたアンダー層と
対向電極を、銀ペーストを用いて電気的に接続した。製
版された版を、版面温度70℃/10秒間となる様に調
整シリコーフューザー（リコー（株）製）でインク画像
を定着した。

【0097】<油性インク（IK-1）>ドデシルメタ
クリレート/アクリル酸共重合体（共重合比：95/5
重量比）を10g、ニグロシン10gおよびシェルゾ
ール71の30gをガラスビーズとともにペイントシェ
ーカー（東京精機（株）製）に入れ、4時間分散し、ニグ
ロシンの微少な分散物を得た。インク用樹脂粒子の製造※

（バックコート層用塗料）

・カオリン（50%水分散液）	200部
・ポリビニルアルコール水溶液（10%）	60部
・SBRラテックス（固形分50%、Tg0℃）	100部
・メラミン樹脂（固形分80%、スミレツレジンSR-613）	5部

【0102】次いで、基体の他方の面に下記組成のアン
ダー層用塗料A～G（表1に詳細を示した）をワイヤー
バーを用いて塗布し、乾燥塗布量10g/m²のアンダー層

※例1の樹脂粒子（PL-1）20g（固体分量とし
て）、上記ニグロシン分散物を7.5gおよびオクタデ
セン半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.0
8gをアイソバーGの1リットルに希釈することにより
黒色油性インクを作成した。

【0098】得られた製版物の描画画像を光学顕微鏡に
より、200倍の倍率で観察して評価した。細線・細文
字等の滲みや欠落のない鮮明な画像であった。次に、こ
の製版原版に、100W高圧水銀ランプで、光源から2
0cmの距離で3分間光照射を行なった。得られた版の非
画像部及び画像部（ベタ画像部分）の表面濡れ性を水と
の接触角で測定した。非画像部の表面は、4度に変化
し、又画像部の表面は90度であった。

【0099】次に、上記の様に作成した印刷版を、
印刷機として、オリバー94型（（株）桜井製作所製）
を用い、湿し水として、SLM-OD（三菱製紙（株）
製）を蒸留水で100倍に希釈した溶液を、湿し水受け
皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷紙
に製版物を通して印刷を行なった。印刷10枚目の印刷
物の印刷画像を20倍のルーペを用いて目視評価した
所、非画像部の印刷インク付着による地汚れは見られ
ず、又ベタ画像部の均一性は良好であった。更に200
倍の光学顕微鏡観察で、細線・細文字の細り・欠落等は
認められず、良好な画質であった。これと同等の印刷画
質の印刷物が3千枚以上得られた。

【0100】実施例2～6及び比較例A～B

【耐水性支持体の作成】基体として秤量100g/m²の上
質紙を用い、基体の一方の面に下記組成のバック層用塗
料をワイヤーバーを用いて塗布して、乾燥塗布量12g/
m²のバック層を設けた後、バック層の平滑度が50（秒
/10cc）程度になるようにカレンダー処理を行った。

【0101】

を設けた後、アンダー層の平滑度は1500（秒/10
cc）程度になるようにカレンダー処理を行った。このよ
うにして得られた耐水性支持体7種を、表1に示すよう

に塗布量A～Gに対応して、各々支持体サンプルNo. *【0103】
01～No. 07とした。 * 【表1】

表-1

処方	組 カーボン ブラック	クレー SBR ラテックス	成 メラミン 支持体サンプル No.
A	0	60	36
B	3	57	36
C	5.4	54.6	36
D	7.2	52.8	36
E	9	51	36
F	15	45	36
G	30	30	36

表中の数字は、各成分についての固形分量を重量%で示した。

【0104】＜アンダー層用塗布＞

- ・カーボンブラック（30%水分散液）
- ・クレー（50%水分散液）
- ・SBRラテックス（固形分50%、Tg25℃）
- ・メラミン樹脂（固形分80%、スミレツツレジンSR-613）

【0105】上記の各成分を上記表1に示す組成で混合し、全体の固形分濃度が25%となるように水を加えてアンダー層用塗料A～Gの塗布液とした。

1) アンダー層の固有電気抵抗値

※
表-2

アンダー層処方	特性 固有電気抵抗値 (Ω cm)
A	2×10^{12}
B	1×10^{11}
C	4×10^9
D	1×10^8
E	7×10^4
F	5×10^3
G	4×10^3

【0107】〔平版印刷用原版の作成〕次いで支持体サンプルNo. 01～No. 07上に、下記組成の分散液を乾燥後塗布量として2.5g/m²となるように画像受理層を設けてそれぞれ平版印刷用原版を作成した。各原版の表面の平滑度は、100～115（秒/10cc）の範☆40

光触媒チタン粉体：ST-01（石原産業（株）製）	40g
シリカゲル：Sylsia、#430（平均粒径2.5μm） （富士シリシア化学（株）製）	10g
メチルトリ（アセトキシ）シラン	30g
テトラエトキシシラン	20g
1N 塩酸	5g
水	560g

【0109】以上のように作成した平版印刷用原版のサンプルNo. 1～No. 7を用いて、実施例1と同様にして、油性インクIK-1を用いて製版および定着を行

※アンダー層の固有電気抵抗値の測定は、以下のように行った。アンダー層用塗料A～Gを、十分に脱脂洗浄したステンレス板上に各々塗布し、乾燥塗布量10g/m²の塗膜とした。得られた7種のサンプルについて、その固有電気抵抗値をJIS K-6911に基づきガード電極を設けた3端子法で測定した。結果は表2中に示した。

【0106】
【表2】

☆囲にあり、水との接触角は50度であった。

【0108】＜画像受理層塗布物＞下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、室温で30分間分散した後、ガラスビーズを濾別して、分散物を得た。

った。製版に際しては、印刷用原版サンプルNo. 1～No. 7の画像受理層直下に設けられたアンダー層と対向電極を、銀ペーストを用いて電氣的に接続した。続け

て、実施例1と同様にして、紫外線光照射を、20cmの距離で2.5分間照射の条件で行なった。各版とも非画像部と画像部の水との接触角は、各々、0度及び90度であった。

【0110】次に、上記のようにして作成した印刷版を全自動印刷機（AM-2850、エーエム社（株）製商品名）を用いて、湿し水として、SLM-ODを蒸留水*

*で50倍に希釈した溶液を、湿し水受け皿に入れ、オフセット印刷機用墨インキを用い、印刷機に製版物を通じて印刷を行なった。このようにして得られた製版物の描画画像の画質を以下のようにして評価した。結果を表3に示す。

【0111】

【表3】

表-3				
	支持体サンプル No.	製版画質	注)1	注)2
			印刷画質	耐刷枚数
実施例2	No.03	○	○	1500
実施例3	No.04	◎	◎	3000
実施例4	No.05	◎	◎	3000
実施例5	No.06	◎	◎	3000
実施例6	No.07	◎	◎	3000
比較例A	No.01	×	×	50
比較例B	No.02	×	×	100

【0112】1) 製版画質

得られた製版物の描画画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で観察して評価した。表中には、◎、○、×で表示する。

◎： 描画画像に全く問題がなく、細線や細文字も非常に良好

○： 描画画像に問題がなく、細線や細文字も良好

×： 細線や細文字に欠落や滲みがあり、不良

【0113】2) 印刷画像

得られた印刷物の画像を上記製版画質と同様の方法で評価したところ、印刷画質も製版画質と全く同じ結果であった。

3) 耐刷性

印刷物の地汚れもしくは画像の欠落が目視で判別できるまでの印刷枚数を調べた。

【0114】表2の固有電気抵抗値を参考にして、表3※

<画像受理層塗布物>

光触媒酸化チタンゾル：30%水分散体、 STS-02（石原産業（株）製）	133g
コロイダルシリカ：スノーテックC（20%分散液） （日産化学工業（株）製）	25g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	25g
イソプロパノール	160g
水	144g

上記の分散液に、下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入

テトラ（t-ブトキシ）チタン	10g
アセチルアセトン	1.5g
イソプロパノール	18g
エチレングリコール	7g
テトラヒドロキシフラン	7g
4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）	0.1g

※の結果について考察する。本発明の実施例2～6は、アンダー層の固有電気抵抗値が $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ と小さい支持体から成り、画像に全く問題がなく、細線や細文字も良好である。耐刷性も高い。他方固有電気抵抗値が $10^{12} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ と大きい比較例AとBの原版は、画像が欠けたり、滲んだりする。また滲みの結果として描画画像の樹脂層が薄くなるために耐刷性が低い。すなわち、画像受理層直下の支持体アンダー層の導電性が高いほど、製版画質および印刷画質が良好となることを示している。

【0115】実施例7

<平版印刷用原版の作成>下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、10分間分散した後、ガラスビーズを濾別し、分散物を得た。

【0116】実施例2で用いた耐水性支持体を用い、この上に上記組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、指触乾燥した後、130℃で60分間乾燥して、塗布量2g/m²の画像受理層を形成し、平版印刷用原版を得た。表面層のベック平滑度は、850（秒/10cc）、水との接触角は55度であった。この印刷原版と下記内容の油性インク（IK-2）とを用いて、実施例1と同様にし、製版・定着・紫外線照射処理をして印刷版とし、オフセット印刷を行なった。

【0117】＜油性インク（IK-2）の作成＞ドデシルメタクリレート／メタクリル酸共重合体（共重合比：95/5重量比を10g、アルカリブルー10gおよびアイソパーH30gをガラスビーズとともにペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、4時間分散し、アルカリブルーの微小な分散物を得た。樹脂粒子の製造*

*例2の樹脂粒子（PL-2）45g（固形分量として）、上記アルカリブルー分散物を18g、およびオクチルビニルエーテル／半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.16gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより青色油性インクを作成した。

【0118】得られた印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性3千枚以上と良好なものであった。

【0119】実施例8～14

実施例1において、画像受理層用塗布液のメチルトリメトキシシランの代わりに、下記表-4の化合物、各0.37molを用いた他は、実施例1と同様にして平版印刷版用原版を作成した。

【0120】

【表4】

表-4

実施例	シリル化合物
8	オプチルトリメトキシシラン
9	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
10	3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン
11	フェニルトリメトキシシラン／ プロピルトリメトキシシラン（4/6）モル比
12	ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン／ トリエトキシシラン（3/7）モル比
13	ジメチルジメトキシシラン／ メチルトリプロポキシシラン（1/1）モル比
14	3-メルカプトプロピルトリ（2-メトキシエトキシ）シラン／ エチルトリメトキシシラン（4/6）モル比

【0121】得られた各原版の表面のベック平滑度はいずれも800（秒/100cc）以上、又、表面の水との接触角は、50度以上であった。実施例1と同様にして製版、光照射して印刷版として、印刷を行なったところ、得られた印刷物はいずれも実施例1の印刷版と同様に、非画像部の汚れの無い鮮明な画質のものであり、耐刷性は3千枚以上と良好なものであった。

【0122】実施例15

＜画像受理層塗布物＞

光触媒酸化チタンゾルSTS-02	50g（固形分量として）
ベンジルトリメトキシシラン	60g
アルミナゾル520（日産化学（株）製）	10g（固形分量として）
シリカ：サイリシア310	5g
（富士シリシア化学（株）製）平均粒径1.4μm	
イソプロパノール	100g
エチレングリコールモノメチルエーテル	50g
水	300g

【0123】得られた画像受理層の表面のベック平滑度は350（秒/100cc）、表面の水との接触角は65度

※＜平版印刷用原版の作成＞下記内容の組成物を、ガラスビーズとともに、ペイントシェーカー（東洋精機（株）製）に入れ、20分間分散した後、ガラスビーズを濾別し、分散物を得た。この組成物を厚み2μmのゼラチン硬化膜を塗設した厚み100μmのアルミ版上に、乾燥後の塗布量が2g/m²となる様にワイヤーバーを用いて塗布し、指触乾燥した。次いで、150℃、30分間加熱して、平版印刷用原版を作成した。

※40

であった。この印刷原版を、油性インク（IK-1）の代わりに、下記内容の油性インク（IK-3）を用いた他は実施例1と同様にして、製版・定着を行った。

【0124】＜油性インクIK-3＞ラテックス粒子の製造例4で得られた白色分散物（PL-4）300gおよびピクトリアルブルーB5gの混合物を、温度100℃に加熱し、4時間加熱攪拌した。室温に冷却後、200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.47μmの黒色の樹脂分散物を得た。上記黒色の樹脂分散物260g、ナフテン酸ジルコニウム0.07g、FOC-1600（日産化学（株）製、ヘキサデシルアルコール）20gをシェルゾール71の1リットルに希釈することにより、青色油性インクを作成した。次にこの製版原版の全面に150Wキセノンランプを用い、光源が10cmの距離から光照射を5分間行った。

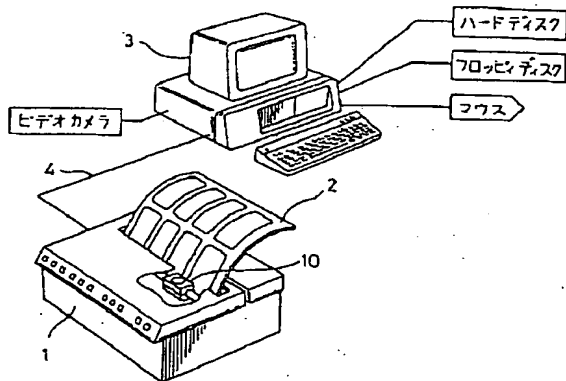
【0125】非画像部表面の水との接触角は0度、画像部表面のそれは95度であった。この印刷版を、実施例1と同様にして、オフセット印刷を行った。得られた印刷物は、実施例1の印刷版と同様に、非画像部の汚れの無い鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0126】実施例16

実施例15において、耐水性支持体としてコロナ処理をした厚み100μmのPETフィルムを用いた他は、実施例15と全く同様にして、平版印刷用原版を作成し、製版から印刷も同様に行なった。但し、油性インク（IK-3）の代わりに、下記内容の油性インク（IK-4）を用いた。

【0127】＜油性インク（IK-4）＞樹脂粒子の製造例3で得られた白色分散物（PL-3）500gおよびスミカロンブラック7.5gの混合物を温度100℃に加熱し、6時間加熱攪拌した。室温に冷却後200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.40μmの黒色の樹脂分散物を得 *

【図1】



*た。得られた各印刷物は、実施例15の印刷版と同様に、いずれの版も非画像部の汚れのない鮮明な画質のものであり、耐刷性1万枚以上と良好なものであった。

【0128】

【発明の効果】本発明の平版印刷用原版は、表面の水との接触角が30度以上でかつ紫外線光照射後の該接触角が20度以下となる、アナターゼ型酸化チタン粒子及びポリシロキサン樹脂を含有する画像受理層を有することにより、紫外線光照射による乾式の不感脂化処理で、地汚れがなく鮮明な画質の印刷物を多数枚印刷可能となる平版印刷版とすることができる。また、本発明の平版印刷版の作成方法は、上記平版印刷用原版にインクジェット記録方式等を用いた、簡易な画像形成と紫外線光照射による乾式の不感脂化処理が可能となり、かつ耐刷性に優れ、地汚れがなく、画像の欠落・歪み・しみ等のない鮮明な画像の印刷物を多数枚印刷可能とする平版印刷版を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

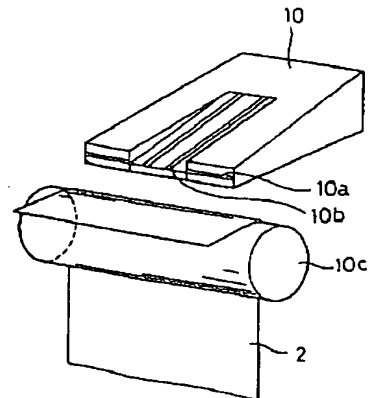
【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 インクジェット記録装置
- 2 マスター
- 3 コンピューター
- 4 バス
- 10 ヘッド
- 10a 吐出スリット
- 10c 対向電極
- 11 油性インク
- 101 上部ユニット
- 102 下部ユニット

【図2】



【図 3】

